

DOI:10.11931/guihaia.gxzw201901038

展毛野牡丹酚类化学成分的研究

何瑞杰, 王亚凤, 李典鹏, 黄永林*

(广西植物功能物质研究与利用重点实验室, 广西壮族自治区中国科学院广西植物研究所, 广西 桂林 541006)

摘要: 为了明确展毛野牡丹的化学成分, 运用 Diaion HP20SS、MCI、Sephadex LH-20 柱层析和反相高效液相色谱等方法对展毛野牡丹根和茎的醇提物分别进行分离纯化, 从中分离得到 11 个化合物, 经波谱数据的分析, 鉴定了它们的结构。它们是 4-羟基-3-甲氧基苯酚 1-*O*- β -D-(6'-*O*-没食子酰)-吡喃葡萄糖苷 (1)、3,4-二羟基苯乙醇 4-*O*- β -D-(6'-*O*-没食子酰基)-吡喃葡萄糖苷 (2)、龙胆酸 5-*O*- β -D-(6'-*O*-没食子酰基)-吡喃葡萄糖苷 (3)、2,4,6-三甲氧基苯酚 1-*O*- β -D-(6'-*O*-没食子酰)-吡喃葡萄糖苷 (4)、甲基 6-*O*-没食子酰基- β -D-吡喃葡萄糖苷 (5)、乙基 6-*O*-没食子酰基- β -D-吡喃葡萄糖苷 (6)、6'-*O*-没食子酰基黑樱苷 (7)、没食子酸甲酯 (8)、没食子酸乙酯 (9)、2,6-二甲氧基对苯二酚 4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (10)、2-甲氧基对苯二酚 4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (11)。所有化合物均为首次从展毛野牡丹中分离得到, 化合物 2、7、10 和 11 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 展毛野牡丹, 野牡丹属, 化学成分, 酚类, 结构鉴定

中图分类号: R285.5

文献标识码: A

Phenolic constituents from *Melastoma normale*HE Ruijie¹, WANG Yafeng, LI Dianpeng, HUANG Yonglin*

(Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals Research and Utilization, Guangxi Institute of Botany, Guangxi Zhuang Autonomous Region and Chinese Academy of Sciences, Guilin 541006, Guangxi, China)

Abstract: To clarify the chemical constituents of *Melastoma normale* D. Don. The ethanol extracts of *M. normale* roots and stems respectively were isolated and purified by various chromatographic methods such as Diaion HP20SS, MCI gel, Sephadex LH-20, and reversed-phase HPLC. Their structures were identified by spectral data analyses. They are 4-hydroxy-3-methoxyphenyl 1-*O*- β -D-(6'-*O*-galloyl)-glucopyranoside (1), 3,4-dihydroxyphenethyl alcohol 4-*O*- β -D-(6'-*O*-galloyl)-glucopyranoside (2), gentisic acid 5-*O*- β -D-(6'-*O*-galloyl)-glucopyranoside (3), 2,4,6-trimethoxyphenol

基金项目: 国家自然科学基金 (21562008); 广西自然科学基金 (2018GXNSFAA294033, 2018GXNSFAA281078); 中国博士后专项基金 (200626); 广西植物研究所基本业务费 (201804); 广西八桂学者专项 (第三批); 广西创新驱动发展专项基金 (桂科 AA18118015); 广西植物功能物质研究与利用重点实验室开放基金(ZRJJ2016-3, ZRJJ2016-19) [Supported by the National Natural Science Foundation of China (21562008); the Natural Science Foundation of Guangxi (2018GXNSFAA294033, 2018GXNSFAA281078); The China Postdoctoral Science Foundation (200626); Fundamental Research Fund of Guangxi Institute of Botany(201804); the Program for Bagui Scholars of Guangxi Institute of Botany (The third batch); Guangxi Innovation-Driven Development Special Fund (GuiKe AA18118015); the Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals Research and Utilization of Open Fund Project (ZRJJ2016-3, ZRJJ2016-19)].

作者简介: 何瑞杰 (1979-), 男, 广西钦州浦北人, 博士, 助理研究员, 主要从事天然产物化学的研究与开发利用, (E-mail) heruijie937@163.com.

***通信作者:** 黄永林, 博士, 研究员, 主要从事天然产物化学的研究与开发利用, (E-mail) hyl@gxib.cn.

1-*O*- β -D-(6'-*O*-galloyl)-glucopyranoside (**4**), methyl 6-*O*-galloyl- β -D-glucopyranoside (**5**), ethyl 6-*O*-galloyl- β -D-glucopyranoside (**6**), 6'-*O*-galloylprunasin (**7**), methyl gallate (**8**), ethyl gallate (**9**), 2,6-dimethoxy- hydroquinone-4-*O*- β -D-glucopyranoside (**10**), and 2-methoxy- hydroquinone-4-*O*- β -D-glucopyranoside (**11**). All these compounds were firstly from this plant, and compounds **2-7**, **10**, and **11** were obtained from this genus *Melastoma* for the first time.

Key words: *Melastoma normale*, *Melastoma* L., chemical composition, phenolic constituents, structure identification

野牡丹科 (Melastomaceae) 野牡丹属 (*Melastoma* L.) 植物在全世界约有 100 种, 广泛分布于亚洲南部至大洋洲北部以及太平洋诸岛, 在我国有 9 种 1 变种, 分布于长江流域以南各省区, 本属植物多供药用(中国科学院中国植物志编辑委员会, 1984)。目前的研究表明该属植物含有黄酮类、鞣酸类、甾体类和萜类等多种化学成分, 其中黄酮和可水解鞣酸类成分为本属植物的特征性成分, 也是其发挥药效的活性成分(姚亮亮和刘新亚, 2010)。展毛野牡丹 (*Melastoma normale*) 为该属植物之一, 主要分布于尼泊尔、印度、缅甸、马来西亚及菲律宾等国家, 在我国主产于西藏、四川、广西、福建至台湾以南各省区(中国科学院中国植物志编辑委员会, 1984)。它的根和茎在广西壮族和瑶族民间常用于治疗痢疾、带下病、外伤出血等病证(黄瑞松, 2015; 广西壮族自治区食品药品监督管理局, 2014)。现代的研究发现展毛野牡丹中含有没食子酸和鞣花酸为代表的鞣酸类成分(邹节明等, 2011; 田丽娟, 2001; Takashi et al., 1994), 这些成分通常显示出良好的抗菌、抗炎消肿等作用 (Rattanata et al., 2016; Hagiwara et al., 2010)。为了更全面地了解展毛野牡丹化学成分, 为该药用植物进一步开发利用提供理论基础, 本研究对展毛野牡丹的根和茎的化学成分进行研究, 从中分离得到 11 个酚类化合物 (图 1), 这些化合物均为首次从该植物中分离到, 其中化合物 **2-7**、**10** 和 **11** 为首次从野牡丹属植物中分离得到。

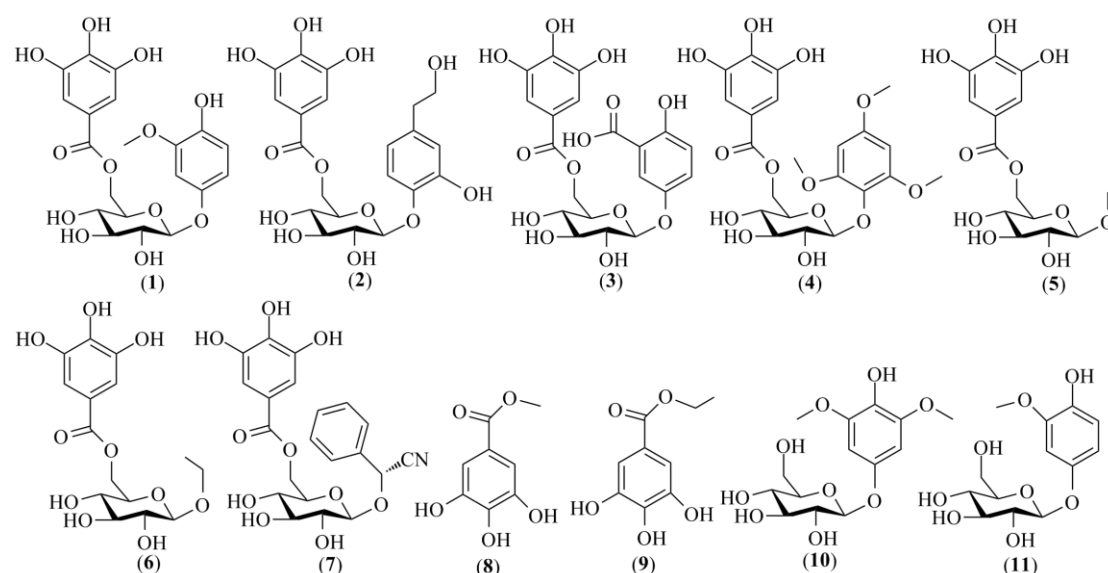


图 1 化合物 **1-11** 的结构

Fig.1 Structures of compounds **1-11**

1 材料与方法

1.1 实验材料

展毛野牡丹 (*Melastoma normale*) 于 2017 年 7 月采自广西桂林市雁山镇, 由黄俞淞副研究员鉴定, 标本 (编号: 20170716) 保存于广西植物功能物质研究与利用重点实验室。

半制备液相色谱仪 (北京赛谱锐思)、Agilent Zorbax SB-C₁₈ 色谱柱 (5 μ m, 9.4 mm \times 250 mm, 美国, Agilent)、BRUKER HCT 电喷雾质谱 (美国, 布鲁克道尔顿公司) 和 MAT 95XP 高分辨质谱 (美国, Thermo)、Bruker Avance III HD-500 MHz 超导核磁共振波谱仪 (瑞士, Bruker 公司)、ADP440+ 旋光计 (λ 589 nm, 1.0 cm)、Sephadex LH-20 (瑞典, GE Healthcare Bio-Science AB)、MCI gel CHP 20P (日本, Mitsubishi Chemical 公司)、Diaion HP20SS (日本, Mitsubishi Chemical 公司), 分离所用的试剂均为分析纯。

1.2 提取与分离

将自然风干、粉碎的展毛野牡丹根 9 kg 用 75% 乙醇室温提取 3 次, 每次 7 d, 合并滤液, 滤液减压浓缩得 560 g 浸膏。将浸膏分散于热水中, 依次用石油醚和乙酸乙酯萃取得到三部分。取水部分 (205 g) 过 Sephadex LH-20 (10 cm \times 40 cm) 层析柱, 用甲醇-水 (0% \rightarrow 100%, 10% 为一梯度, 每一梯度 2 L) 为洗脱剂进行洗脱, 合并得到 11 组份 Fr.1 \rightarrow Fr.11。Fr.1 (40.0 g) 上 HP-20SS 层析柱, 用洗脱剂甲醇-水 (0% \rightarrow 100%, 10% 为一梯度, 每一梯度 1 L) 进行洗脱, 合并得到 9 组份 Fr.1.1 \rightarrow Fr.1.9。Fr.1.1 (0.47 g) 经半制备 HPLC C18 (10 mm \times 250 mm, 10% \rightarrow 20% MeOH-H₂O 为流动相) 色谱分离得到化合物 **9** (3.1 mg)。Fr.1.3 (1.5 g) 经半制备 HPLC C18 (10% \rightarrow 20% 甲醇-水为流动相) 色谱分离得到化合物 **7** (4.5 mg) 和 **8** (5.3 mg)。Fr.3 (10 g) 经 MCI (以 10%, 20%, 30% 甲醇-水为流动相, 每一梯度 600 mL) 层析柱及 Sephadex LH-2 层析柱 (以 0% \rightarrow 50% 甲醇-水为流动相, 10% 为一梯度, 每一梯度 500 mL) 分离得到化合物 **5** (2.8 mg) 和 **6** (8.0 mg)。Fr.5 (15 g) 上 MCI 柱层析 (以 0% \rightarrow 50% 甲醇-水为流动相, 10% 为一梯度, 每一梯度 1 L) 及 Sephadex LH-2 柱层析 (以 0% \rightarrow 50% 甲醇-水为流动相, 10% 为一梯度, 每一梯度 500 mL) 分离得到化合物 **1** (5.3 mg)、**2** (3.4 mg)。

将自然风干、粉碎的展毛野牡丹茎 5 kg 用同样的方法提取萃取得到石油醚萃取部分、乙酸乙酯萃取部分及水部分。取水部分 (120 g) 过 Sephadex LH-20 (10 cm \times 40 cm) 层析柱, 用洗脱剂甲醇-水 (0% \rightarrow 100%, 10% 为一梯度, 每一梯度 2 L) 进行洗脱, 合并得到 10 组份 Fr.1 \rightarrow Fr.10。对 Fr.4 (10.0 g) 上 MCI 层析柱 (以 10% \rightarrow 50% 甲醇-水, 10% 为一梯度, 每一梯度 2 L) 及 Sephadex LH-2 层析柱 (以 0% \rightarrow 50% 甲醇-水为流动相, 10% 为一梯度, 每一梯度 600 mL) 分离得到化合物 **3** (5.1 mg)、**4** (3.2 mg)、**10** (6.2 mg)、**11** (4.5 mg)。

2 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末。 (+)HR-ESI-MS m/z : 477.10081 [M+Na]⁺ (计算相对分子质量 477.10090), 结合碳谱数据, 其对应的分子式为 C₂₀H₂₂O₁₂Na⁺; 在 ¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz) 中 δ 7.01 (2H, s, H-2'', 6'') 为一对对称芳烃的质子信号; δ 6.60 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.53 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5) 和 6.49 (1H, dd, J = 8.7, 2.0 Hz, H-6) 为一组 ABX 耦合芳烃质子信号; 另外氢谱中还存在一组糖信号, 其中 δ 4.63 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-1') 为糖端头质子的信号, 4.49 (1H, dd, J = 11.9, 1.9 Hz, H-6'a), 4.33 (1H, dd, J = 11.9, 6.7 Hz, H-6'b), 3.62 (1H, m, H-5'), 3.30 – 3.41 (3H, m, H-2' – 4') 为糖上其它质子信号; 3.60 (3H, s, -OCH₃) 为甲氧基信号。在 ¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz) 中 δ 166.9 (C-7''), 145.2 (C-3'', 5''), 138.6 (C-4''), 120.1 (C-1'') 和 108.9 (C-2'', 6'') 为典型的没食子酰基团碳信号; 151.4 (C-1), 147.9 (C-3), 141.8 (C-4), 114.8 (C-5), 108.8 (C-6) 和 102.6 (C-2) 为芳环上碳的信号; 102.6 (C-1'), 76.5 (C-3'), 74.3 (C-5'), 73.7 (C-2'), 70.5 (C-4'), 63.7 (C-6') 为葡萄糖片段碳的信号, 55.0 (-OCH₃) 为甲氧基信号; 在异核远程相关 (HMBC) 谱中甲氧基质子 (δ_H 3.60) 与 C-3 相关, 糖端头质子 (H-1') 与 C-1 相关, 糖上 H₂-6' 和

C-7"相关,说明甲氧基、糖端头碳氧键、没食子酰基分别连接在 C-3、C-1 和 C-6' 位上。以上波谱数据与文献(万春鹏和周寿然, 2013)报道的数据基本一致,故化合物 **1** 鉴定为 4-羟基-3-甲氧基苯酚 1-*O*- β -D-(6'-*O*-没食子酰)-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **2**: 黄色粉末。(+)HR-ESI-MS m/z : 491.11650 $[M+Na]^+$ (计算相对分子质量 491.11655), 结合碳谱数据, 其对应的分子式为 $C_{21}H_{24}O_{12}Na^+$ 。 1H -NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.06 (2H, s, H-2", 6"), 6.92 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.72 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 6.69 (1H, dd, $J = 8.6, 1.8$ Hz, H-6), 2.48 (2H, m, H-7), 4.72 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.57 (1H, dd, $J = 12.0, 1.6$ Hz, H-6'a), 4.42 (1H, dd, $J = 12.0, 5.6$ Hz, H-6'b), 3.29 – 3.69 (6H, overlapped, H-2' – 5', 8); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 168.4 (C-7"), 146.7 (C-3), 146.6 (C-3", 5"), 146.4 (C-4), 140.2 (C-4"), 132.4 (C-1), 125.5 (C-6), 121.6 (C-1"), 119.5 (C-5), 116.9 (C-2), 110.1 (C-2", 6"), 104.4 (C-1'), 77.5 (C-3'), 76.0 (C-5'), 75.0 (C-2'), 71.8 (C-4'), 65.0 (C-6'), 64.3 (C-8), 39.4 (C-7)。以上数据与文献(Takashi et al., 1993)报道的数据基本一致,故化合物 **2** 鉴定为 3,4-二羟基苯乙醇 4-*O*- β -D-(6'-*O*-没食子酰基)-吡喃葡萄糖苷一致。

化合物 **3**: 白色粉末。(+)HR-ESI-MS m/z : 469.09817 $[M+H]^+$ (计算相对分子质量 469.09822), 其对应的分子式为 $C_{20}H_{21}O_{13}^+$; 1H NMR (Acetone- d_6 , 500 MHz) δ : 7.54 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-6), 7.26 (1H, dd, $J = 9.0, 3.1$ Hz, H-3), 7.11 (2H, s, H-2", 6"), 6.77 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-4), 4.83 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.59 (1H, dd, $J = 11.9, 1.8$ Hz, H-6'a), 4.46 (1H, dd, $J = 11.9, 6.2$ Hz, H-6'b), 3.75 (1H, m, H-2'), 3.50 – 3.60 (3H, m, H-3' – 5'); ^{13}C NMR (Acetone- d_6 , 125 MHz) δ : 172.8 (-COOH), 168.2 (C-7"), 157.4 (C-2), 150.9 (C-5), 146.3 (C-3", 5"), 139.7 (C-4"), 126.5 (C-4), 121.2 (C-1"), 119.3 (C-6), 118.8 (C-3), 113.6 (C-1), 110.3 (C-2", 6"), 103.3 (C-1'), 77.5 (C-3'), 75.3 (C-5'), 74.7 (C-2'), 71.5 (C-4'), 64.6 (C-6')。以上数据与文献(Ishimaru et al., 1987)报道的数据基本一致,故化合物 **3** 鉴定为龙胆酸 5-*O*- β -D-(6'-*O*-没食子酰基)-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **4**: 白色粉末。(+)HR-ESI-MS m/z : 521.12703 $[M+Na]^+$ (计算相对分子质量 521.12711), 其对应的分子式为 $C_{22}H_{26}O_{13}Na^+$; 1H -NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.06 (2H, s, H-2", 6"), 6.38 (2H, s, H-3, 5), 4.85 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 4.63 (1H, dd, $J = 11.9, 1.7$ Hz, H-6'a), 4.43 (1H, dd, $J = 11.9, 6.6$ Hz, H-6'b), 3.65 (6H, s, -OMe $\times 2$), 3.66 (3H, s, -OMe), 3.40 – 4.0 (4H, m, H-2' – 5'); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 168.2 (C-7"), 155.8 (C-4), 154.6 (C-2, 6), 146.5 (C-3", 5"), 139.8 (C-4"), 134.5 (C-1), 121.3 (C-1"), 110.1 (C-2", 6"), 103.1 (C-1'), 96.2 (C-3, 5), 77.6 (C-3'), 75.6 (C-5'), 74.8 (C-2'), 71.7 (C-4'), 65.1 (C-6'), 61.2 (-OMe), 56.5 (-OMe $\times 2$)。以上数据与文献(Genichiro et al., 1982)报道的数据基本一致,故化合物 **4** 鉴定为 2,4,6-三甲氧基苯酚 1-*O*- β -D-(6'-*O*-没食子酰)-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5**: 白色粉末。(+)HR-ESI-MS m/z : 369.07970 $[M+Na]^+$ (计算相对分子质量 369.07977), 其对应的分子式为 $C_{14}H_{18}O_{10}Na^+$; 1H -NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.14 (2H, s, H-2', 6'), 4.55 (1H, dd, $J = 11.9, 1.7$ Hz, H-6a), 4.42 (1H, dd, $J = 11.9, 5.3$ Hz, H-6b), 4.23 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1), 3.58 (4H, m, H-2 – 5), 3.48 (3H, s, -OCH $_3$); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 167.5 (C-7'), 146.1 (C-3', 5'), 139.5 (C-4'), 121.1 (C-1'), 110.0 (C-2', 6'), 104.9 (C-1), 77.5 (C-3), 75.0 (C-5), 74.7 (C-2), 71.3 (C-4), 64.5 (C-6), 57.3 (-OCH $_3$)。在 HMBC 谱中糖端头质子(H-1) 与甲氧基碳(δ 57.3)相关,糖上 H $_2$ -6 与 C-7'相关,提示糖端头碳氧键及 C-6 位上碳氧键分别与甲基和没食子酰基相连。以上波谱数据与文献(Tanaka et al., 1984)报道的数据基本一致,故化合物 **5** 鉴定为甲基 6-*O*-没食子酰基-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **6**: 白色粉末。(-)HR-ESI-MS m/z : 359.09775 $[M-H]^-$ (计算相对分子质量 359.09782), 其对应的分子式为 $C_{15}H_{19}O_{10}^-$; 1H -NMR (Acetone- d_6 , 500 MHz) δ : 7.14 (2H, s, H-2', 6'), 4.55 (1H, dd, $J = 11.9, 1.8$ Hz, H-6a), 4.32 (1H, dd, $J = 11.9, 5.6$ Hz, H-6b), 4.27 (1H, d, $J =$

7.5 Hz, H-1), 3.45 – 3.59 (4H, m, H-2 – 5), 3.48 (1H, m, H-1''a), 3.24 (1H, m, H-1''b), 1.12 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2''); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 167.4 (C-7'), 146.0 (C-3', 5'), 139.0 (C-4'), 121.2 (C-1'), 110.1 (C-2', 6'), 104.0 (C-1), 77.3 (C-3), 74.9 (C-5), 74.5 (C-2), 71.2 (C-4), 64.4 (C-6), 65.4 (C-1''), 15.5 (C-2''). 在 HMBC 谱中糖端头质子(H-1) 与 C-1''相关, 糖上 H₂-6 与羰基碳 (C-7') 相关, 提示糖端头碳氧键及 C-6 位上碳氧键分别与乙基及没食子酰基相连。以上波谱数据与文献(Kang et al., 2008) 报道的数据基本一致, 故化合物 **6** 鉴定为乙基 6-*O*-没食子酰基-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **7**: 白色粉末。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -17$ (c 1.5, MeOH)。 (+) HR-ESI-MS m/z : 448.12426 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算相对分子质量 448.12437), 其对应的分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}_{10}^+$; ^1H NMR (Acetone- d_6 , 500 MHz) δ : 7.56 (2H, dd, $J = 6.9, 2.9$ Hz, H-4, 8), 7.41 – 7.46 (3H, m, H-5 – 7), 7.21 (2H, s, H-2'', 6''), 5.84 (1H, s, H-2), 4.62 (1H, dd, $J = 11.9, 2.0$ Hz, H-6'), 4.44 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.36 (1H, dd, $J = 11.9, 6.1$ Hz, H-6'), 3.39 – 3.60 (4H, m, H-2' – 5'); ^{13}C NMR (Acetone- d_6 , 125 MHz) δ : 166.9 (C-7''), 146.1 (C-3'', 5''), 138.9 (C-4''), 134.3 (C-3), 130.6 (C-6), 129.9 (C-5, 7), 128.6 (C-4, 8), 121.6 (C-1''), 118.9 (C-1), 110.0 (C-2'', 6''), 101.8 (C-1'), 77.6 (C-3'), 75.4 (C-5'), 74.4 (C-2'), 71.0 (C-4'), 68.1 (C-2), 64.2 (C-6')。以上波谱数据与文献(Isaza et al., 2001) 报道的数据基本一致, 故化合物 **7** 鉴定为 6'-*O*-没食子酰基黑樱苷。

化合物 **8**: 无色针晶 (甲醇), mp 203 ~ 204 °C。 (+)HR-ESI-MS m/z : 207.02685 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算相对分子质量 207.02694), 对应的分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5\text{Na}^+$ 。在 ^1H -NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.06 (2H, s, H-2, 6), 3.80 (3H, s, -OCH₃); 在 ^{13}C -NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 170.2 (C-7), 146.3 (C-3, 5), 138.9 (C-4), 119.4 (C-1), 109.6 (C-2, 6), 51.9 (-OCH₃)。在 HMBC 谱中甲氧基质子 (δ_{H} 3.80) 与 C-7 相关, 提示甲氧基与羰基相连, 以上波谱数据与文献(杨素珍等, 2014) 报道的数据基本一致, 故化合物 **8** 鉴定为没食子酸甲酯。

化合物 **9**: 无色针晶 (甲醇), mp 136 ~ 137 °C。 (+)HR-ESI-MS m/z : 221.04251 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算相对分子质量 221.04259), 对应的分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Na}^+$, 其比化合物 **8** 多了 CH₂ 片段。化合物 **9** 的氢碳谱数据与化合物 **8** 的相似, 只是化合物 **9** 乙基信号代替化合物 **8** 甲基信号。 ^1H -NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.18 (2H, s, H-2, 6), 4.46 (2H, q, $J = 7.5$ Hz, H-8), 1.52 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-9); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 169.2 (C-7), 146.8 (C-3, 5), 139.9 (C-4), 122.2 (C-1), 110.6 (C-2, 6), 61.9 (-OCH₂), 15.2 (-CH₃)。以上波谱数据与文献(黄文强等, 2006) 报道的数据基本一致, 故化合物 **9** 鉴定为没食子酸乙酯。

化合物 **10**: 白色粉末。 (+)HR-ESI-MS m/z : 355.10042 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算相对分子质量 355.10050), 其对应的分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{Na}^+$ 。 ^1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 6.10 (2H, s, H-3, 5), 4.63 (1H, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 3.70 (6H, s, -OCH₃×2), 3.57 (1H, dd, $J = 11.6, 1.8$ Hz, H-6'a), 3.41 (1H, dd, $J = 11.6, 5.1$ Hz, H-6'b), 3.00 – 3.20 (4H, m, H-2' – 5'); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 150.4 (C-4), 130.1 (C-1), 148.2 (C-2, 6), 102.2 (C-1'), 96.0 (C-3, 5), 73.5 (C-2'), 76.7 (C-3'), 70.1 (C-4'), 77.0 (C-5'), 61.0 (C-6'), 56.4 (-OCH₃×2)。以上波谱数据与文献(林生等, 2010) 报道的数据基本一致, 故化合物 **10** 鉴定为 2,6-二甲氧基对苯二酚 4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 白色粉末。 (+)HR-ESI-MS m/z : 325.08986 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算相对分子质量 325.08994), 其对应的分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Na}^+$ 。 ^1H -NMR (D_2O , 500 MHz) δ : 6.88 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-6), 6.85 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-3), 6.67 (1H, dd, $J = 8.7, 2.6$ Hz, H-5), 4.99 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 3.94 (1H, dd, $J = 12.4, 2.0$ Hz, H-6'a), 3.86 (3H, s, -OCH₃), 3.74 (1H, dd, $J = 12.4, 6.0$ Hz, H-6'b), 3.63 – 3.46 (4H, m, H-2' – 5'); ^{13}C -NMR (D_2O , 125 Hz) δ : 150.9 (C-4), 148.1 (C-2), 140.7 (C-1), 115.8 (C-6), 109.0 (C-5), 103.2 (C-3), 101.5 (C-1'), 76.2 (C-3'), 75.7 (C-5'), 73.1 (C-2'), 69.6 (C-4'), 60.7 (C-6'), 56.2 (-OCH₃)。以上波谱数据与文献(甘茂罗等, 2010) 报道的数据基本一致, 故化合物 **11** 鉴定为 2-甲氧基对苯二酚 4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

3 结论与讨论

展毛野牡丹干燥的根即中药“羊开口”，是三金片系列产品的重要原料，展毛野牡丹的茎作为采挖羊开口的一个副产品，可以形成大宗商品药材，具有非常大的开发前景（蒋受军等,2010）。本研究从展毛野牡丹的根中分离鉴定得到 7 个没食子酸衍生物（即化合物 **1**、**2**、**5-9**），大量研究表明，没食子酸衍生物具有显著的抗氧化、抑菌、抗病毒、抗炎等的作用（赵国强,1990），这些作用与羊开口的药用功效相符合。从展毛野牡丹的茎中也得到 2 个没食子酸衍生物（即化合物 **3** 和 **4**），这为羊开口药用部位的扩大使用提供重要的科学依据。另外从展毛野牡丹的茎中还分离得到 2 个酚苷（即化合物 **10** 和 **11**），随着更多的化学成分从该部位被发现以及这些成分药理研究的深入，作为采挖羊开口的一个副产品的茎有作为新药源的可能。

参考文献:

- Editorial Committee of the Flora of China of Chinese Academy of Sciences, 1984. Flora Reipublicae Popularis Sinicae [M]. Beijing: Science Press: 53(1): 154-155. [中国科学院中国植物志编辑委员会, 1984. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社: 53(1): 154-155.]
- Food and Drug Administration of Guangxi Zhuang Autonomous Region, 2014. Quality standard of Yao medicinal materials of Guangxi Zhuang autonomous region[M]. Nanning: Guangxi Science and Technology Press: 102. [广西壮族自治区食品药品监督管理局, 2014. 广西壮族自治区瑶药材质量标准[M]. 南宁:广西科技出版社:102.]
- GAN ML, ZHU CG, ZHANG YL, et al., 2010. Constituents from a water-soluble portion of ethanolic extract of *Iodes cirrhosa*[J]. Chin J Chin Mat Med, 35(4): 456-467. [甘茂罗, 朱承根, 张艳玲, 等, 2010. 微花藤乙醇提取物水溶性部位的化学成分[J]. 中国中药杂志, 35(4): 456-467.]
- GENICHIRO N, HIROAKI N, ITSUO N., 1982. Tannins and related compounds IV. Seven new phenol glucoside gallates from *Quercus stenophylla makino* (1)[J]. Chem Pharm Bull, 30(6): 2061-2067.
- HAGIWARA Y, KASUKABE T, KANEKO Y, et al., 2010. Ellagic acid, a natural polyphenolic compound, induces apoptosis and potentiates retinoic acid-induced differentiation of human leukemia HL-60 cells[J]. Int J Hematol, 92(1): 136-143.
- HUANG RS, 2015. Selection and edition of Zhuang medicine [M]. Nanning: Guangxi Science and Technology Press: 115-116. [黄瑞松, 2015. 壮药选编[M]. 南宁: 广西科技出版社: 115-116.]
- HUANG WQ, SHI MF, SONG XP, et al., 2006. Chemical constituents isolated from *Fructus quisqualis*[J]. J NW A & F Univ (Nat Sci Ed), 34(4): 79-82. [黄文强, 施敏峰, 宋晓平, 等, 2006. 使君子化学成分研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 34(4): 79-82.]
- ISAZA JH, ITO H, YOSHIDA T., 2001. A flavonol glycoside-lignan ester and accompanying acylated glucosides from *Monochaetum multiflorum*[J]. Phytochemistry, 58(2): 321-327.
- ISHIMARU K, NONAKA GI, NISHIOKA I., 1987. Phenolic glucoside gallates from *Quercus mongolica* and *Q. acutissima*[J]. Phytochemistry, 26(4): 1147-1152.
- JIANG SJ, ZHONG XQ, LU GR et al., 2010. Textual research on the name and practice of ‘Yangkaikou’[J]. Chin Trad Herb Drugs, 41(9): 1555-1557. [蒋受军, 钟小清, 吕高荣, 等, 2010. 羊开口药材的名实考证[J]. 中草药, 41(9): 1555-1557.]
- KANG QJ, YANG XW, WU SH, et al., 2008. Chemical constituents from the stem bark of *Trewia nudiflora* L. and their antioxidant activities[J]. Planta Med, 74(4): 445-448.
- LIN S, LIU MT, WANG SJ, et al., 2010. Phenolic and phenylethanoid glycosides from branch of

- Fraxinus sieboldiana*[J]. Chin J Chin Mat Med, 35(8): 992-996. [林生, 刘明韬, 王素娟, 等, 2010. 小蜡树的酚苷及苯乙醇苷类成分[J]. 中国中药杂志, 35(8): 992-996.]
- RATTANATA N, KLAYNONGSRUANG S, DADUANG S, et al., 2016. Inhibitory effects of gallic acid isolated from *Caesalpinia mimosoides Lamk* on cholangiocarcinoma cell lines and foodborne pathogenic bacteria [J]. Asian Pac J Cancer Prev, 17(3): 1341-1345.
- TAKASHI Y, FENG WS, TAKUO O, 1993. Two polyphenol glycosides and tannins from *Rosa cymosa*[J]. Phytochemistry, 32(4): 1033-1036.
- TAKASHI Y, HIROE A, TAKAKO F, et al., 1994. Monomeric and dimeric hydrolysable tannins from two melastomataceous species[J]. Phytochemistry, 37(3): 863-866.
- TANAKA T, NONAKA G, NISHIOKA I, 1984. Tannins and related compounds. XVI. Isolation and characterization of six methyl glucoside gallates and a gallic acid glucoside gallate from *Sanguisorba officinalis* L. [J]. Chem Pharm Bull, 32(1): 117-121.
- TIAN LJ, 2001. Studies on the chemical constituents of *Annona muricata* and *Melastoma normale* [D]. Nanjing: China Pharmaceutical University: 36. [田丽娟, 2001. 圆滑番荔枝化学成分的研究展毛野牡丹化学成分的研究[D]. 南京: 中国药科大学: 36.]
- WANG CP, ZOU SR, 2013. Chemical constituents of *Acer rubrum* L. and their antioxidant activities[J]. Chem Ind For Prod, 33(5): 93-96. [万春鹏, 周寿然, 2013. 红槭树树枝化学成分及抗氧化活性研究[J]. 林产化学与工业, 33(5): 93-96.]
- YANG SZ, JIANG JQ, 2014. Chemical constituents from rhizomes of *Paeonia sinjiangensis* [J]. Chin Trad Herbal Drugs, 45(6): 760-764. [杨素珍, 蒋建勤, 2014. 新疆芍药的化学成分研究[J]. 中草药, 45(6): 760-764.]
- YAO LL, LIU XY, 2010. Advances on investigation of chemical constituents, pharmacological activities and clinical applications of *Melastoma*[J]. J Jiangxi Univ Trad Chin Med, 22(6): 52-55. [姚亮亮, 刘新亚, 2010. 野牡丹属植物的化学成分、药理活性及临床应用研究概况[J]. 江西中医药大学学报, 22(6): 52-55.]
- ZHAO GQ, 1990. A review of gallic acid derivatives and their physiological activities[J]. Tianjin Pharm, (1): 19-23. [赵国强, 1990. 没食子酸衍生物及其生理活性综述[J]. 天津药学, (1): 19-23.]
- ZOU JM, ZHONG XQ, LU GR, et al., 2011. Selection and compilation of Chinese herbal medicine resources with Guangxi characteristics[M]. Beijing: Science Press: 273-274. [邹节明, 钟小清, 吕高荣, 等, 2011. 广西特色中草药资源选编[M]. 北京: 科学出版社: 273-274.]